

明 細 書

繊維処理液、改質繊維布帛およびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、肌に直接触れる用途に用いて好適な改質繊維布帛およびその製造方法に関するものである。特に、柔軟性やドレープ性等の風合いを確保しつつ、高い吸水性・吸湿性を有し、汗等の吸収性に優れ、耐久性もあり、皮膚に柔軟性・弾性を与え、肌の再生能力支援効果が共に高い、低刺激の改質繊維布帛およびその製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 繊維布帛に耐久性のある吸水性処理を施す手段として、ビニルモノマーをはじめとする各種のモノマーを繊維布帛上で重合させる技術が開示されている(例えば、特開昭58-169569号公報、特開平08-048735号公報、特開平08-209540号公報参照。)

また、架橋されたビニルスルホン酸ポリマーと変性オルガノシリケート等の薬剤を用いて繊維布帛上で重合させることにより、耐久性のある吸水性処理を施すと同時に、防汚(黒ずみ防止)加工を施すことができることが開示されている(例えば、特開平11-061647号公報参照。)

- [0003] これらの処理は主にアクリル系モノマーを繊維布帛上で重合させることによって、繊維布帛に吸水性・吸湿性を付与することを企図したものである。しかしながら係る処理では、顕著な吸水性・吸湿性の付与はできない。加えて、肌の再生能力支援効果は全く、期待できない。

- [0004] さらに、アクリル系モノマーを繊維布帛上で重合させるだけでなく、各種の特性を持つ対象物質を含めて重合させることで、対象物質の特性を繊維布帛に付与する技術も開示されている。特開平06-158545号公報では、絹フィブロン水溶液を対象物質として、アクリル系モノマーを繊維布帛上で重合させることで、絹のような柔軟性やドレープ性等の風合いを確保しつつ、耐久性のある顕著な吸水性・吸湿性を実現した技術が開示されている。

また、特開平07-300770号公報には、コラーゲンや抗菌剤(第四級アンモニウム塩型界面活性剤、キトサン等)の水溶液、分散液を対象物質として、アクリル系モノマーを繊維布帛上で重合させることで、耐久性のある抗菌性と、顕著な吸水性・吸湿性を実現した技術が開示されている。

さらに、特開2002-038375号公報には、塩型カルボキシル基と架橋構造を有するアクリル系重合体からなる微粒子を対象物質として、アクリル系モノマーを繊維布帛上で重合させることで、耐久性のある顕著な吸放湿性を実現した技術が開示されている。

[0005] しかしながら、これらの技術では、耐久性のある顕著な吸水性・吸湿性は得られるものの対象物質の付着量は、繊維布帛の重量に対して、高々5質量%未満である。これを吸水性・吸湿性を向上させるべく、対象物質の濃度を大きくし、その付着量を増やすと、いわゆる糊付け状態となり、柔軟性やドレープ性等の風合いに支障を来たすものである。したがって、対象物質が、例えば、タンパク質系やアミノ酸系の成分が主体である牛革を物理的に粉碎したプロテインや蚕の繭から抽出したセリシン等、肌に優しいと言われる天然系の物質であっても付着量を多くし、耐久性をもたすことは困難であった。結果、皮膚に柔軟性・弾性を与え、肌の再生能力支援効果までは期待できないものであった。

[0006] 本発明は、柔軟性やドレープ性等の風合いを確保しつつ、高い吸水性・吸湿性を有し、汗等の吸収性、耐久性(耐洗濯性等)に優れ、皮膚に柔軟性・弾性を与え、肌の再生能力支援効果が共に高い、低刺激の改質繊維布帛およびその製造方法を提供することを目的とする。

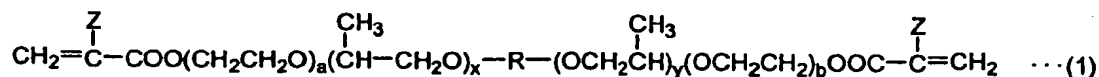
発明の開示

[0007] 本発明者らは、かかる目的を達成するべく鋭意検討した結果、ある特定のタンパク質含有単量体および／またはアミノ酸含有単量体の重合体を含む水溶性の卵殻膜パウダーと、繊維処理液を併用すること、および繊維布帛上で重合させるに最適な構造・構成を見出すことにより、タンパク質含有単量体および／またはアミノ酸含有単量体の重合体を繊維の表面のみならず内部にも導入し、皮膚に柔軟性・弾性を与え、肌の再生能力支援効果のあるアミノ酸類の付着量(重合率)を飛躍的に向上することが

できる本発明を完成した。

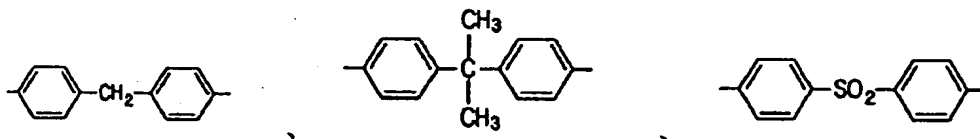
[0008] 本発明の改質繊維布帛は、繊維布帛上で、水溶性の卵殻膜パウダーである成分(X)と、下記一般式(1)で示される2官能性単量体である成分(A)、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基のうちいずれかの基を含む単量体である成分(B)、および、少なくとも1個のアジリジン基を含む単量体である成分、または、ポリカルボジイミド基、ポリエチレンイミン基、オキサゾリン基を含む水溶性ポリマーである成分(C)を重合させてなることを特徴とする。

[0009] [化1]



(但し、式(1)中、Rは

[0010] [化2]



$-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ (ここで、 n は1～6の整数を示す。)のうちいずれかを表す。Zは水素原子またはメチル基を表す。aおよびbは $a+b$ が0～50の範囲にある整数を表し、xおよびyは $x+y$ が0～30の範囲にある整数を表す。また、 $a+b+x+y$ は10以上である。)

[0011] 本発明によれば、成分(X)および成分(A)～(C)が繊維の表面および内部に導入された改質繊維布帛を提供することができる。また、本発明によれば、繊維布帛に、成分(X)および成分(A)～(C)がグラフト重合された改質繊維布帛を提供することができる。ここで、成分(X)が繊維の表面および内部に導入された改質繊維布帛や、繊維布帛に成分(X)がグラフト重合された改質繊維布帛も新規なものであり、これらの改質繊維布帛も本発明に含まれる。

[0012] 本発明の繊維処理液は、成分(X)および成分(A)～(C)を含むことを特徴とする。

本発明の第1の改質繊維布帛の製造方法は、前記の本発明の繊維処理液を繊維布帛に接触させる接液工程と、繊維布帛上で成分(X)および成分(A)～(C)を重合

させる重合工程とを有することを特徴とする。

また、本発明の第2の改質繊維布帛の製造方法は、成分(A)～(C)を含む繊維処理液を繊維布帛に接触させる第1の接液工程と、繊維布帛上で成分(A)～(C)を重合させる第1の重合工程と、成分(A)～(C)を重合させた繊維布帛に、成分(X)の溶液を接触させる第2の接液工程と、繊維布帛上で成分(X)を重合させる第2の重合工程とを有することを特徴とする。

これらの製造方法によって、成分(X)および成分(A)～(C)が重合された上記の本発明の改質繊維布帛を製造することができる。なお、第1の製造方法では、成分(X)と成分(A)～(C)とを同時に重合させるのに対し、第2の製造方法では、成分(A)～(C)を重合させた後、成分(X)を重合させることを特徴としている。

- [0013] 本発明によれば、柔軟性やドレープ性等の風合いを確保しつつ、高い吸水性・吸湿性を有し、汗等の吸収性に優れ、耐久性(耐洗濯性等)もあり、皮膚に柔軟性・弾性を与え、肌の再生能力支援効果が共に高い、低刺激の改質繊維布帛およびその製造方法を提供することができる。したがって、特に、肌に直接的に且つ継続的に接触する用途、例えば、肌着、衣服、衣服等の裏地、手袋、靴、靴下、スポーツ衣料、シートカバー、タオル、バスタオル、朝シャンタオル、寝具(シーツ、カバー、布団側等)、医療資材(包帯、三角巾、ガーゼ等)等の用途に好適に利用することができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]キュートメーターで測定した肌高さの測定チャートの例を示す図である。

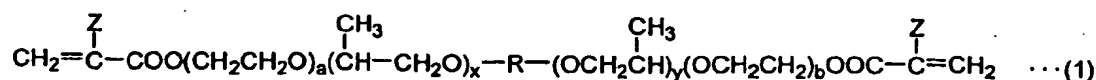
発明を実施するための最良の形態

- [0015] 以下、本発明について詳述する。

[改質繊維布帛]

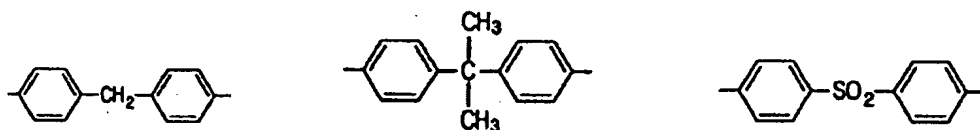
本発明の改質繊維布帛は、繊維布帛上で、水溶性の卵殻膜パウダーである成分(X)と、下記一般式(1)で示される2官能性単量体である成分(A)、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基のうちいずれかの基を含む単量体である成分(B)、および、少なくとも1個のアジリジン基を含む単量体である成分、または、ポリカルボジイミド基、ポリエチレンイミン基、オキサゾリン基を含む水溶性ポリマーである成分(C)を重合させてなることを特徴とする。

[0016] [化3]



(但し、式(1)中、Rは

[0017] [化4]



$-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ (ここで、 n は1～6の整数を示す。)のうちいずれかを表す。Zは水素原子またはメチル基を表す。aおよびbは $a+b$ が0～50の範囲にある整数を表し、xおよびyは $x+y$ が0～30の範囲にある整数を表す。また、 $a+b+x+y$ は10以上である。)

[0018] 本発明の改質繊維布帛は、水溶性卵殻膜パウダー(X)を含むことによって、皮膚の治癒能力・再生能力を支援する機能を有する。

人間の皮膚は、I型コラーゲン(構造維持)とIII型コラーゲン(柔軟性付与)で構成されており、この割合は加齢とともに変化する。例えば、胎児の真皮は、1:1であり、加齢と共に、III型の割合は減少し、皮膚の老化と密接な関係にある。

卵殻膜には、動物の真皮繊維芽細胞に対して高い親和性を持ち、皮膚の治癒能力があること、皮膚に柔軟性を与えるIII型コラーゲンの増加することも確認されている。(第64回日本生化学会 1991にて報告)

卵殻膜は本来、不水溶性のタンパク質であり、採取して、物理的な粉碎による粒子化は比較的容易である。

卵殻膜パウダーの例、および他のタンパク質成分(シルク、セリシン、コラーゲン)の組成分析例を、表1に示す。

[0019] [表1]

アミノ酸の種類	卵殻膜（不水溶性）	シルク	セリシン	コラーゲン
リジン	34	3	24	28
ヒスチジン	39	2	5	5
アルギニン	63	5	36	46
アスパラギン酸	73	13	148	46
スレオニン	51	9	87	17
セリン	50	121	373	37
グルタミン酸	105	10	34	70
プロリン	73	—	—	129
グリシン	55	445	147	333
アラニン	25	293	43	112
シスチン	92	2	5	—
バリン	60	22	36	20
メチオニン	38	1	—	6
イソロイシン	32	—	—	12
ロイシン	48	5	14	23
チロシン	23	52	26	2
フェニルアラニン	18	6	3	12
ヒドロキシ-プロニン	—	—	—	98
ヒドロキシ-リシン	—	—	—	6
トリプトファン	29	2	—	—

表中の数値は、アミノ酸組成割合（残基数／約1000）である。

- [0020] 他のタンパク質成分と比較して、卵殻膜パウダーは、プロリン、アルギニンを多量に含有する点で、コラーゲンと組成が類似する。その結果、生体の真皮繊維芽細胞との親和性に優れ、肌に柔軟性・弾性を与え、肌の再生能力支援があるものと考えられる。

本発明では、このような皮膚の治癒能力・再生能力や皮膚に柔軟性を与えるIII型コラーゲンに、高い比率で含まれる特定のアミノ酸類を多く含む不水溶性の卵殻膜を、アミノ酸類を破壊することなく効率よく含む水溶性の卵殻膜パウダーとして使用する。

- [0021] 水溶性の卵殻膜パウダーは、卵殻膜に特殊な化学的処理または、酵素処理等を行うことにより、特定量の活性チオール基を含有する水可溶性の加水分解物や水可溶物として得ることができる。より具体的には、タンパク質の架橋ジスルフィド結合を開裂する還元反応と、高分子量タンパク質を部分的に切断する加水分解反応とを順次

または同時に行なうことにより得られる。

ここで、水溶性の卵殻膜パウダー中の「活性チオール基」とは、メルカプチド誘導体を生成するメルカプト基(−SH)を意味する。本発明では、このメルカプト基が重合反応に最適であることを見出した。すなわち、重合薬剤の2官能性単量体(一般式(1)で示される)である成分(A)、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基のうちいずれかの基を含む単量体である成分(B)、および少なくとも1個のアジリジン基を含む単量体である成分、または、ポリカルボジイミド基、ポリエチレンイミン基、オキサゾリン基を含む水溶性ポリマーである成分(C)中にある2重結合部分と容易に反応し、重合反応が飛躍的に向上・促進するものである。

特にオキサゾリン基を含む水溶性ポリマーを、いわゆる架橋剤として併用した時の重合反応が好ましい形態のひとつである。

[0022] ところで、この水溶性の卵殻膜パウダーや水溶液は、メルカプチド誘導体を生成するメルカプト基(−SH)が多量に含まれるので、重合反応に最適な反面、臭気がかなりあり、例えば、繊維布帛等に浸漬・乾燥処理させたのみでは、臭気が残るため、致命的な欠点となるものである。しかしながら、本発明の重合反応によれば、メルカプト基(−SH)が結合され消費されることにより臭気がなくなり、同時に重合反応が完了したという評価や証拠とすることもできることを見出した。

ちなみに、同じ卵殻膜パウダーであっても不水溶性の卵殻膜パウダーや分散液ではメルカプト基の臭気はほとんどなく、シルクフィブロイン、セリシンやコラーゲン等の他のタンパク質系、アミノ酸系含有のパウダーや分散液等においてもメルカプト基の臭気はほとんどなく、重合反応に関与するメルカプト基が存在しないため、本発明には不適である。

以下、本発明の改質繊維布帛の構成について説明する。

[0023] 本発明の改質繊維布帛には、

- (i) 繊維布帛に成分(X)および成分(A)〜(C)がグラフト重合されたものと、
- (ii) 繊維布帛上で、成分(X)および成分(A)〜(C)のホモポリマーおよび／またはこれらの複数種が共重合したコポリマーが生成されたものと、
- (iii) 一部の成分が繊維布帛にグラフト重合し、残りの成分が繊維布帛上でホモポリマ

ーおよび／またはコポリマーを生成したもの、が含まれる。

これらの中でも特に、(i) 繊維布帛に成分(X)および成分(A)ー(C)がグラフト重合されたものが好ましい。

- [0024] 基材となる繊維布帛の構成繊維としては特に限定されないが、綿、羊毛、絹、麻等の天然繊維や、ナイロン、アクリル、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリリメチレンテレフタレート等の合成繊維、あるいはこれらから選択される複数種からなる混紡繊維や複合繊維等が挙げられる。本発明は、ナイロン等のポリアミド繊維やポリエステル繊維、あるいはこれらの繊維を含む混紡繊維(例えば、ポリエステル／綿からなる混紡繊維等)や複合繊維からなる布帛に対して、特に顕著な効果を奏する。これらの布帛は疎水性が高く、通常の処理では吸水性・吸湿性の付与すら困難であるが、本発明はこれらの布帛に対しても効果的に吸水性・吸湿性を付与するばかりでなく、皮膚に柔軟性・弾性を与え、肌の再生能力支援効果も向上することができる。

繊維布帛の形態も特に限定されず、織物、編物、不織布等が挙げられる。また、精練、染色、抗菌加工、SR加工、防炎加工、帯電防止加工等が施されたものであっても良い。また、衣類、肌着等の縫製品や手袋、靴下、寝具(シーツ、カバー、布団側等)の製品に加工したものであっても良いし、加工する前のものであっても良い。

- [0025] 水溶性の卵殻膜パウダー(X)は、例えば、特公平06-021047号公報にあるアルカリ処理法、または、酵素処理法、還元剤処理法等による方法で調製したものが使用できる。

アルカリ処理法は、卵殻膜を、濃度1〜30%程度のアルカリ金属水酸化物(例えば、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム)の水性溶液(例えば、水またはエタノール濃度40%の水性溶液)中で処理する。例えば、卵殻膜の量が50g程度の場合、1規定に調製したアルカリ金属水酸化物の水性溶液1000mlで処理される。

この場合、溶液を混合・攪拌することによりアルカリ分解を促進することができる。処理温度は40〜80℃程度、処理時間は3〜24時間程度で充分である。処理した水性溶液を濾過し、得られた濾液を脱イオン水に対して透析する等して、目的のタンパク質やアミノ酸含有の加水分解物が得られる。

- [0026] 酵素処理法は、卵殻膜をタンパク質分解酵素で処理する。タンパク質分解酵素とし

ては、パパインおよびブロメライン等の植物起源の蛋白分解酵素やパンクレアチン、レンニン、トリプシン、キモトリプシンおよびペプシン等の動物起源のタンパク分解酵素が挙げられる。

この処理は原料のタンパク質を水に分散させた液で行い、処理時の温度やpHは、用いる酵素の最適温度およびpHに従えばよく、特に限定されない。例えば、パンクレアチンを用いる場合には、温度35～50℃、pH6～8程度が適当である。処理した溶液を濾過し、得られた濾液を脱イオン水に対して透析する等して、目的のタンパク質やアミノ酸含有の加水分解物が得られる。

- [0027] 還元剤処理法は、卵殻膜を還元剤で処理する。この方法では、原料のタンパク質中のジスルフィド結合を硫化ナトリウム、チオグリコール酸およびβ-チオプロピオン酸またはそのアルカリ塩、あるいは2-メルカプトエタノール等の還元剤により還元する。還元剤の量は、その種類にもよるが、例えば、β-チオプロピオン酸を用いる場合には、卵殻膜100gに対して、5Nに調製したβ-チオプロピオン酸水溶液2000ml程度である。

この処理は原料の蛋白質を水に分散させた液で行い、例えば、還元剤としてβ-チオプロピオン酸を用いる場合には、温度60～80℃、処理時間5時間程度が適当である。処理した溶液を濾過し、得られた濾液を脱イオン水に対して透析する等して、目的のタンパク質やアミノ酸含有の水可溶化物が得られる。

なお、上記還元剤処理法とアルカリ処理法とを併用することにより、より温和な条件下で卵殻膜の水可溶化物を得ることも可能である。

- [0028] これらのタンパク質やアミノ酸含有の水可溶化物をそのまま繊維処理液の部材として用いることもできるが、水可溶化物を脱水処理することで水溶性の卵殻膜パウダーとし、後に水に溶解させて用いることもできる。

この卵殻膜パウダーの活性チオール基の含有割合は、予め定量したタンパク質類や卵殻膜パウダーの水溶液を調製し、DTNB法(エルマン法)により、L-システイン相当量として測定すること(-SH基の定量法)ができる。活性チオール基の含有割合は、卵殻膜パウダーの重量当たり、 1×10^{-4} ～ 1×10^{-3} モル/重量gであるのが好ましい。また、水溶性の卵殻膜パウダーの平均分子量は100～20,000が好ましい。

[0029] 本発明では、皮膚に柔軟性・弾性を与え、肌の再生能力支援効果が期待される本成分(X)を繊維布帛に定着させている。本発明では、成分(X)の、重合、グラフト重合の薬剤(以下に説明するA-C成分)との適合性・効率が抜群であり、繊維布帛の種類に関係なく、繊維布帛に定着し易く、一旦その表面に定着・固着した場合には非常に脱離し難い(耐久性がある)という特性を有している。

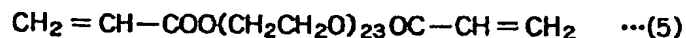
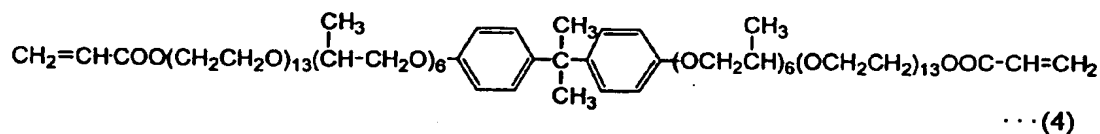
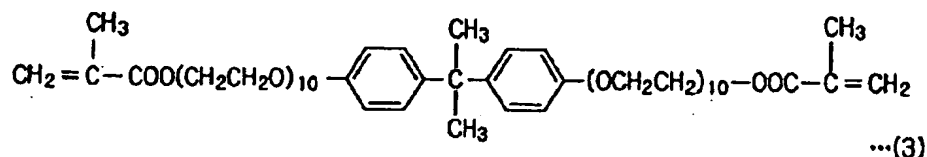
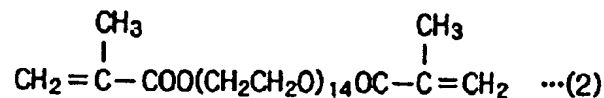
[0030] 成分(A)は上記一般式(1)で示される2官能性単量体であれば特に限定されない。一般式(1)において、aおよびbは、a+bが0〜50の範囲であることが好ましく、4〜30の範囲であることが特に好ましい。

また、xおよびyはx+yが0〜30の範囲にあることが好ましく、4〜30の範囲であることが特に好ましい。

さらに、a+b+x+yは10以上、好ましくは10〜40、特に好ましくは、10〜30である。

具体例としては、下記一般式(2)〜(5)で表される化合物等が挙げられる。

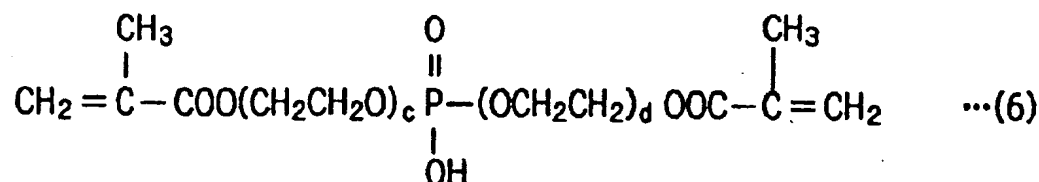
[0031] [化5]



[0032] 成分(B)は水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基のうちいずれかの基を含む単量体であれば特に限定されない。具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、マレイン酸、イタコン酸、クルトン酸、ビニルスルホン酸、2-アリロキシ2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド2-メチルプロパ

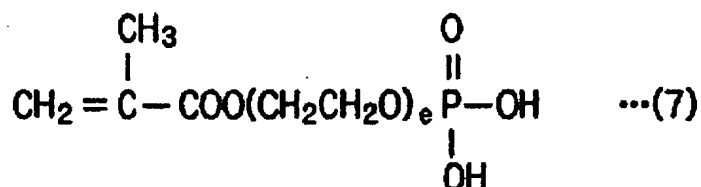
ンスルホン酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、下記一般式(6)～(8)で表される化合物等が挙げられる。

[0033] [化6]



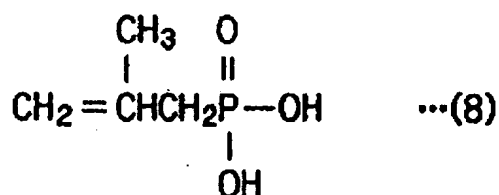
(但し、式(6)中、cおよびdは、c+dが5以上となる0または正の整数を示す。)

[0034] [化7]



(但し、式(7)中、eは5以上の整数を示す。)

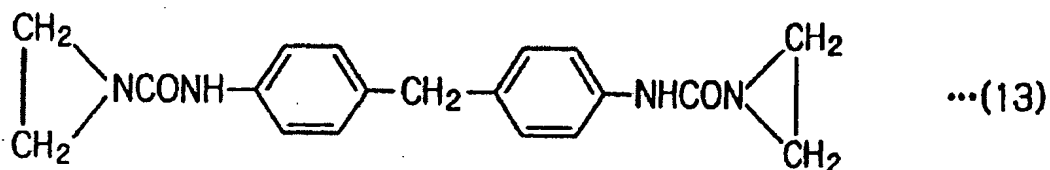
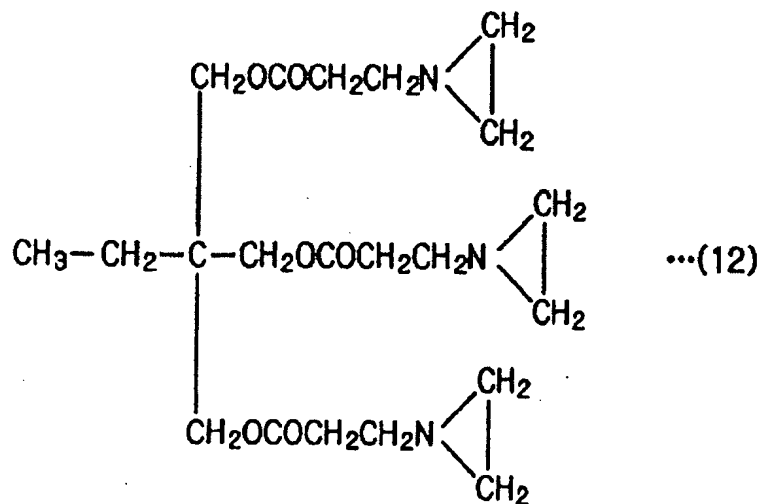
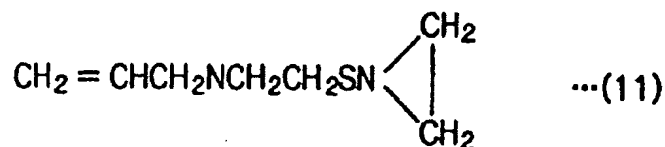
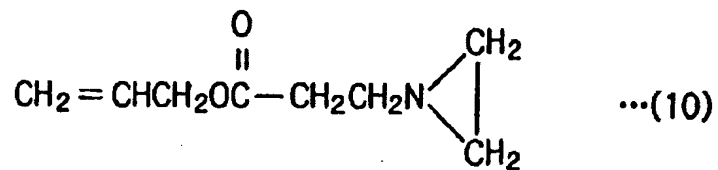
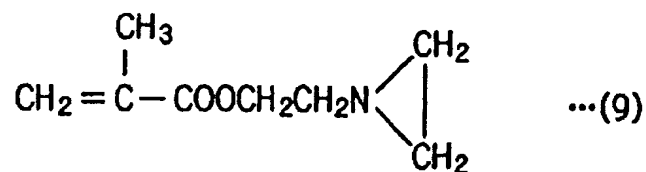
[0035] [化8]



[0036] 式(6)中、cおよびdは、c+dが2～40の範囲であることが好ましく、4～30の範囲であることが特に好ましい。また、式(7)中、eは2～40の範囲であることが好ましく、4～30の範囲であることが特に好ましい。

[0037] 成分(C)は1個のアジリジン基を含む単量体もしくは2個以上のアジリジン基を含む多官能性単量体であれば特に限定されない。その具体例としては、下記一般式(9)～(13)で表される化合物等が挙げられる。

[0038] [化9]



[0039] また、成分(C)として、ポリカルボジイミド基、ポリエチレンイミン基、オキサゾリン基を含む水溶性ポリマーであれば、特に限定なく使用できる。

- [0040] 本発明の改質繊維布帛は、成分(X)を導入したものであるので、成分(X)の特性、すなわち、吸水性・吸湿性を有し、肌の再生能力支援があり、さらに、肌に柔軟性・弾性を与えるものと考えられる。
- [0041] さらに、本発明者らは、成分(X)と成分(A)ー(C)とを併用することにより、成分(X)の重合反応を促進することができ、成分(X)を繊維の表面のみならず内部にも効果的(重合率の大幅アップ)に導入することができることを見出した。そして、成分(X)が繊維の表面のみならず内部に導入された改質繊維布帛は、成分(X)が繊維の表面にのみ付着したものに比して、いわゆる糊付け状態となることがなく、柔軟性やドレープ性等の風合いを確保しつつ、吸水性・吸湿性に著しく優れると共に、成分(X)が洗濯等により短期に水中に溶出したり脱離することがなく、耐久性にも著しく優れる。特に、成分(X)が繊維布帛にグラフト重合されたものは、成分(X)が繊維布帛と強固に結合するため、成分(X)が繊維の内部に導入されることと相俟って、より一層高い耐久性が実現できる。なお、成分(X)が繊維の表面および内部に導入された改質繊維布帛や、繊維布帛に成分(X)がグラフト重合された改質繊維布帛も新規なものである。
- [0042] 加えて、成分(X)と併用する成分(A)ー(C)も吸水性・吸湿性に優れた成分であり、しかも、これらの成分は繊維内部に容易に拡散して重合する。したがって、成分(A)ー(C)を重合することにより、繊維の表面のみならず内部にも吸水性・吸湿性に優れた成分(A)ー(C)を導入することができる。そのため、成分(X)を単独で用いる場合に比して、より高い吸水性・吸湿性が得られる。また、繊維の内部に導入された成分(A)ー(C)は脱離し難く、耐久性にも優れる。特に、これらの成分がグラフト重合されたものは、繊維布帛と強固に結合するため、繊維の内部に導入されることと相俟って、より一層高い耐久性が実現できる。
- [0043] したがって、繊維布帛上で成分(X)と成分(A)ー(C)とを重合した本発明の改質繊維布帛は、風合いを確保しつつ、繊維の表面から内部に渡って吸水化・吸湿化处理が施されたものであり、吸水性・吸湿性に極めて優れると共に、耐久性もあり、肌に柔軟性・弾性を与え、肌の再生能力支援を有するものとなる。
- [0044] 本発明の改質繊維布帛によれば、スポーツ中や夏季等の発汗の多い時期、就寝

中等にも汗等を速やかに吸収して、使用者に爽快感を与えることができるので、衣服、衣服等の裏地、手袋、靴、靴下、肌着、帽子、履物等の肌に直接触れる用途に好適である。さらに、スポーツ衣料、シートカバー、タオル、バスタオル、朝シャンタオル、寝具(シーツ、カバー、布団側等)、医療資材(包帯、三角巾、ガーゼ等)等の用途に好適に利用することができ、肌が過敏な使用者にも肌刺激が少なく、肌の再生能力支援効果を与えることも可能である。

[0045] [改質繊維布帛の製造方法]

次に、上記の本発明の改質繊維布帛の製造方法について説明する。

(第1の製造方法)

本発明の第1の製造方法は、繊維布帛上で、成分(X)と成分(A)〜(C)とを同時に重合させることを特徴とする。すなわち、成分(X)および成分(A)〜(C)を含む繊維処理液を繊維布帛に接触させる接液工程と、繊維布帛上で成分(X)および成分(A)〜(C)を重合させる重合工程とを有することを特徴とするものである。なお、本発明の第1の製造方法で用いる繊維処理液も新規なものであり、これを用いることにより、上記の本発明の改質繊維布帛を簡易に製造することができる。

[0046] 繊維処理液中の成分(X)の濃度は特に限定されず、用いる繊維布帛等に応じて適宜設定されるが、0.1〜30.0質量%程度が好適である。成分(X)の濃度が0.1質量%未満では、繊維布帛に成分(X)を定着(重合)させるのに長時間を要する。成分(X)の濃度が30.0質量%超では、繊維処理液の粘性が増大し、繊維布帛への成分(X)の定着(重合)が不均一になる恐れがあると共に、未反応化合物が残留し、メルカプチド誘導体を生成するメルカプト基(−SH)の臭気があり、風合いに支障を来たす恐れもある。

繊維処理液中の成分(A)の濃度は特に限定されないが、1〜20質量%程度が好ましい。

繊維処理液中の成分(B)の濃度は特に限定されないが、0.01〜10質量%程度が好ましい。

繊維処理液中の成分(C)の濃度は特に限定されないが、0.01〜5質量%程度が好ましい。

また、成分(A)、(B)、(C)の配合比も特に限定されないが、(A):(B):(C)が、1:0.01~1:0.01~1であることが好ましい。

- [0047] 繊維処理液に用いる溶媒は、特に限定されないが、水や有機溶媒(アルコール類、ジメチルホルムアミド、アセトン、ジメチルスルホキシド等)が使用できる。なお、溶媒は1種を単独で用いても良いし、2種以上を併用することもできる。中でも、肌への刺激が小さく生体への影響が小さいことから、溶媒として、水性溶媒を用いることが好ましく、特に、水および/または炭素数1~3の脂肪族低級アルコールを用いることが好ましい。炭素数1~3の脂肪族低級アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられ、これらは1種を単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

- [0048] 繊維処理液には、成分(X)、(A)~(C)および溶媒の他、各種添加剤を添加しても良い。例えば、メラミン系樹脂、グリオキサール系樹脂、エポキシ系樹脂等の反応性樹脂やイミン系架橋剤等の架橋剤を添加し、成分(X)および成分(A)~(C)の重合に際し、これらを架橋させても良い。

また、過酸化カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、ターシャリーブチルパーオキシド等の重合開始剤を添加しても良い。また、より高い保湿効果を発現させるために、卵殻膜パウダーより有用なアミノ酸類が多く含まれている、例えば、セリシン、コラーゲン、プロテイン、リン脂質モノマー等の天然高分子を併用しても良い。

繊維処理液は、例えば、成分(X)を水性溶媒(例えば、水および/または炭素数1~3の脂肪族低級アルコール)に溶解した水性溶液に、成分(A)~(C)と必要に応じて各種添加剤を添加することにより調製することができる。

- [0049] 繊維布帛に繊維処理液を接触させる方法としては特に限定されないが、浸漬処理法やパディング法等が挙げられる。例えば、パディング法では、繊維布帛に繊維処理液を接触させた後、必要に応じて繊維布帛を絞り、繊維処理液の付着量を調整する。さらに、必要に応じて50~130℃程度で加熱乾燥(乾熱処理)する。なお、乾熱処理だけでは重合反応は進行しにくい。

- [0050] 以上の処理を行った後、重合を行う。成分(X)および成分(A)~(C)の重合は、織

維処理液が付着した繊維布帛に対して、湿熱処理、電子線照射処理、紫外線照射処理、マイクロ波照射処理等の処理を施すことによって行うことができる。

湿熱処理を採用する場合には、例えば、水蒸気を満たした90～140℃程度の雰囲気中にて1～90分間程度処理すれば良い。

電子線照射処理、紫外線照射処理、マイクロ波照射処理を採用する場合には、使用する繊維布帛および繊維処理液に合わせて、照射強度等の条件を適宜調整する。この場合には、接液工程の前にあらかじめ電子線、紫外線、マイクロ波を照射しておいても良いし、接液工程の後に照射を行っても良い。また、電子線照射処理、紫外線照射処理、マイクロ波照射処理を採用する場合には、重合反応の際に周囲の雰囲気ガスを窒素等により置換すると、発生したラジカルの消失を防ぎ、重合成分の有効利用率の向上を図ることができるので好ましい。

[0051] 本発明では、この工程において、繊維の表面のみならず、繊維の内部でも重合反応が進行する。なお、本発明の製造方法では、

- (i) 繊維布帛に、成分(X)および成分(A)～(C)がグラフト重合される場合と、
- (ii) 繊維布帛上で、成分(X)および成分(A)～(C)のホモポリマーおよび／またはこれらの複数種が共重合したコポリマーが生成される場合と、
- (iii) 一部の成分が繊維布帛にグラフト重合し、残りの成分が繊維布帛上でホモポリマーおよび／またはコポリマーを生成する場合が含まれる。

このうち、(i) 繊維布帛に成分(X)および成分(A)～(C)をグラフト重合することが好ましい。

重合反応終了後、繊維布帛に付着している未反応化合物を除去するため、洗浄を行うことが好ましい。

また、本発明の製造方法では、接液工程の前、あるいは重合工程の後に、繊維布帛に対して公知の抗菌剤、SR剤、防炎剤、帯電防止剤等を付与することも可能である。

[0052] (第2の製造方法)

本発明の第2の製造方法は、繊維布帛上で、成分(A)～(C)を重合させた後、成分(X)を重合させることを特徴とする。すなわち、成分(A)～(C)を含む繊維処理液

を繊維布帛に接触させる第1の接液工程と、繊維布帛上で成分(A)ー(C)を重合させる第1の重合工程と、成分(A)ー(C)を重合させた繊維布帛に、成分(X)の溶液を接触させる第2の接液工程と、繊維布帛上で成分(X)を重合させる第2の重合工程とを有することを特徴とするものである。

ここで、成分(A)ー(C)を含む繊維処理液や、成分(X)の溶液に用いる溶媒としては、上記の本発明の第1の製造方法で用いる繊維処理液と同様の溶媒を用いることができる。

また、成分(A)ー(C)を含む繊維処理液の調製方法、繊維布帛に繊維処理液を接触させる方法、成分(A)ー(C)の重合方法は、成分(X)を用いないことを除けば、上記の第1の製造方法と同様である。また、繊維布帛に成分(X)の溶液を接触させる方法や、繊維布帛上で成分(X)を重合させる方法は、繊維布帛に成分(A)ー(C)を含む繊維処理液を接触させる方法や、成分(A)ー(C)の重合方法と同様である。

[0053] 本発明の第1、第2の製造方法によれば、風合いを確保しつつ、吸水性・吸湿性に極めて優れ、耐久性もあり、肌が過敏な使用者にも肌刺激が少なく、肌に柔軟性・弾性を与え、肌の再生能力支援効果も有する上記の本発明の改質繊維布帛を簡易に製造することができる。

なお、繊維布帛上で、成分(A)ー(C)を重合させた後、成分(X)を重合させる第2の製造方法によっても、成分(X)の重合促進効果が得られ、成分(X)を繊維の表面のみならず繊維の内部にも導入することができる。但し、繊維布帛上で、成分(X)と成分(A)ー(C)とを同時に重合させる第1の製造方法の方が、成分(X)の重合促進効果が高く、吸水性・吸湿性や耐久性により優れた改質繊維布帛を製造することができる。また、工程数が少ない点からも、第1の製造方法は好適である。

[実施例]

[0054] 次に、本発明に係る実施例および比較例について説明する。各例において改質繊維布帛を含む繊維布帛を作製し、耐久性(洗濯の前後)を含めて評価を行った。

[0055] (評価項目および評価方法)

評価項目および評価方法は以下の通りとした。

(1)アミノ酸固着確認評価

以下のように試料を調製し、測定した。

1. 作製した繊維布帛 $200\sim 600\text{cm}^2$ を6N塩酸中で加熱する。
2. 固形物をろ過により除き、ろ液を濃縮、乾固する。
3. 残さをクエン酸緩衝液(pH2. 2)で溶出し、 $0.45\mu\text{m}$ で、ろ過する。
4. アミノ酸分析用サンプルバイアルに充填して各種アミノ酸の定量分析を行う。

(使用機器:HITACHI L-8500 Amino Acid Analyzer)

なお、この明細書では、この定量分析を「塩酸分解処理分析」と呼ぶ。

[0056] (2) 肌の柔軟性・弾性および再生能力支援効果

キュートメーター:MPA580((株)インテグラル製)にて、吸引時、吸引後の肌高さを測定することにより評価した。

図1に、キュートメーターにより測定した肌高さのチャートの例を示す。

吸引時の肌高さA(引っ張り高さ)は、肌の柔軟性を示す指標であり、吸引後の肌高さBと、Aの比(B/A)は、肌の弾性(回復率)を示す指標である。

再生能力支援効果について、以下の手順により評価した。

1. 市販の粘着テープを前腕部の肌に貼り、剥がした後、アセトン/エーテル液で肌荒れを作成する。
2. 被験者の前腕部試験部位について、皮膚弾性値および皮膚表面の性状を測定、確認する(測定部位の試験前状態を確認する)。
3. 被験者の試験部位に試験布帛(約 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$)を固定し、約8時間、連続的に皮膚に接触させる。
4. 上記3を16日間、毎日繰り返す。
5. 16日後、キュートメーターを用いて測定を行い、下記の基準により再生能力支援効果を評価する。

◎:肌の柔軟性(引っ張り高さ)が試験前後において、30%以上の変化があり、肌の弾性(回復率)が試験前後において、5%以上の変化がある時

○:肌の柔軟性(引っ張り高さ)が試験前後において、30%以上の変化または、肌の弾性(回復率)が試験前後において、5%以上の変化がある時

△:肌の柔軟性(引っ張り高さ)が試験前後において、10%以上の変化があり、肌

の弾性(回復率)が試験前後において、3%以上の変化がある時

△△:肌の柔軟性(引っ張り高さ)が試験前後において、10%以上の変化または、
肌の弾性(回復率)が試験前後において、3%以上の変化がある時

×:肌の柔軟性(引っ張り高さ)が試験前後において、10%未満の変化であり、肌の弾性(回復率)が試験前後において、3%未満の変化がある時

なお、この明細書では、この測定を「肌の柔軟性評価」と呼ぶ。

[0057] (3) 吸湿性

下記関係式により吸湿率Hを算出した。

$$H = \{(H1 - H0) / H0\} \times 100(\%)$$

ここで、H0は絶乾重量であり、サンプルを120℃で3時間乾燥した後の重量である。
また、H1は吸湿重量であり、上記乾燥後に所定の温湿度雰囲気下に6時間以上
放置して調湿した後の重量である。

温湿度雰囲気としては、衣服内気候に相当する30℃、90%RHと、外気に相当する
20℃、65%RHとの2種類に設定した。

吸放湿度(ΔW):20℃、65%RH環境下と30℃、90%RH環境下での吸湿量の
差であり、下記関係式により算出される。なお、実験回数5回の平均値をもってその
測定値とした。

$$\Delta W = (30^\circ\text{C}, 90\%RH \text{環境下に24時間放置したときの重量増加率}) - (20^\circ\text{C}, 65\%RH \text{環境下に24時間放置したときの重量増加率})$$

[0058] (4) 吸水性

JIS L 1096 6-26-1 A法(滴下法)により測定した。

(5)メルカプト基(-SH)の臭気判定

メルカプチド誘導体を生成するメルカプト基(-SH)の臭気があるか、臭気判定士の
官能試験にてレベル評価する。

0:無臭 1:やっと感知できる臭い 2:何の臭いか分る弱い臭い 3:楽に感知で
きる臭い 4:強い臭い 5:強烈な臭い

(6) 耐久性

各種アミノ酸の固着量を塩酸分解処理分析にて、また、肌の柔軟性評価と吸湿性

の評価を、初期(洗濯前)と20回洗濯後の計2回行い、耐久性を評価した。

洗濯は、洗濯試験JIS L-0217 103法に基づいて以下のようにして行った。

試験装置の水槽の標準水量を示す水位線まで液温40℃の水を入れ、これに標準使用量となる割合で洗濯用合成洗剤を添加して溶解し、洗濯液とする。この洗濯液に浴比が、1対30になるように試料を投入して運転を開始する。5分間処理した後、運転を止め、試料を脱水機で脱水し、次に洗濯液を30℃以下の新しい水に替えて、同一の浴比で2分間すすぎ洗いをを行う。2分間のすすぎ洗いをを行った後、運転を止め、試料を脱水し、再び2分間すすぎ洗いをを行い、脱水し、直接日光の影響を受けない状態でつり干しまたは平干しする。その後、必要に応じて素材繊維の適正温度でドライアイロン仕上げを行う。

[0059] 実施例1

生地質量が110g/m²のポリエステル仮撚加工糸を用いたポンジ織物に対して、常法にてリラックス、精練、プレセット、アルカリ減量加工、染色を順次行った。この繊維布帛を基材として用い、改質処理を行った。

表2に示す組成の繊維処理液を調製し、これをパディング法にて繊維布帛に付与した。絞り率は60質量%とした。その後、110℃、98%RHのスチームで5分間処理する湿熱処理を施し、重合を行った。重合反応終了後、洗浄、仕上げセットを行った。得られた改質繊維布帛について評価を行った。

[0060] [表2]

配合成分		配合量 (質量部)
成分 (X)	水溶性卵殻膜パウダー水溶液 (固形分 30%) 出光テクノファイン特製 EMパウダー-TF	10
成分 (A)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{14}\text{OC} - \text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$	7
成分 (B)	メタクリル酸	0.3
成分 (C)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	0.2
界面活性剤	ET135 (第一工業製薬株式会社製、ノニオンアニオン系)	0.15
重合開始剤	過硫酸アンモニウム	0.3
溶媒	水	82.05

[0061] 実施例2

生地質量が150g/m²のポリエステル仮撚加工糸を用い、28ゲージのインターロック編物を作製した。このポリエステル編物に対して、常法にてリラックス、精練、プレセット、染色を順次行った。この繊維布帛を基材として用い、改質処理を行った。

実施例1と同じ繊維処理液をパディング法にて繊維布帛に付与した。絞り率は80質量%とした。次いで、120℃で3分間乾燥後、105℃、97%RHのスチームで60分間処理する湿熱処理を施し、重合を行った。重合反応終了後、仕上げセットを行った。得られた改質繊維布帛について評価を行った。

[0062] 比較例1

表3に示す組成の繊維処理液を調製した以外は実施例1と同様にして、改質繊維

布帛を得た。得られた改質繊維布帛について評価を行った。

[0063] [表3]

配合成分		配合量 (質量部)
成分 (X)	水溶性卵殻膜パウダー水溶液 (固形分 30%) 出光テクノファイン特製 EMパウダーTF	10
成分 (A)	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \\ & & \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{14}\text{OC} - \text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$	7
成分 (B)	メタクリル酸	0.3
界面活性剤	ET135 (第一工業製薬株式会社製、ノニオンアニオン系)	0.15
重合開始剤	過硫酸アンモニウム	0.3
溶媒	水	82.65

[0064] 比較例2

表4に示す組成の繊維処理液を調製した以外は実施例1と同様にして、繊維布帛を得た。得られた改質繊維布帛について評価を行った。

[0065] [表4]

配合成分		配合量 (質量部)
成分 (X)	水溶性卵殻膜パウダー水溶液 (固形分 30%) 出光テクノファイン特製 EMパウダーTF	10
界面活性剤	ET135 (第一工業製薬株式会社製、ノニオンアニオン系)	0.15
重合開始剤	過硫酸アンモニウム	0.3
溶媒	水	89.55

[0066] 比較例3

表5に示す組成の繊維処理液を調製した以外は実施例1と同様にして、改質繊維布帛を得た。得られた改質繊維布帛について評価を行った。

[0067] [表5]

配合成分		配合量 (質量部)
成分 (X)	不水溶性卵殻膜パウダー分散液 (濃度 30%) キュービー特製 EMパウダー (300)	10
界面活性剤	ET135 (第一工業製薬株式会社製、ノニオンアニオン系)	0.15
重合開始剤	過硫酸アンモニウム	0.3
溶媒	水	89.55

[0068] 実施例1、2および比較例1、2、3で得られた繊維布帛の各種アミノ酸の固着量、肌の柔軟性評価、吸湿性・吸水性試験結果、臭気性および各評価での耐久性をそれぞれ表6、7に示す。

[0069] [表6]

	アミノ酸の固着 (%)		肌の柔軟性評価		臭気判定	
	初期	20回洗濯後	初期	20回洗濯後	初期	20回洗濯後
実施例1	1.58	1.40	◎	○	0	0
実施例2	1.80	1.60	◎	○	0	0
比較例1	1.50	0.70	○	△	1	1
比較例2	0.20	0.05	×	×	4	3
比較例3	0.20	0.04	×	×	2	1

[0070] [表7]

	20℃、65%RH (%)		30℃、90%RH (%)		吸水性 (秒)	
	初期	20回洗濯後	初期	20回洗濯後	初期	20回洗濯後
実施例1	1.0	0.8	3.0	2.5	2.0	4.0
実施例2	1.6	1.3	4.0	3.4	0.2	0.5
比較例1	0.6	0.4	1.7	0.6	3.0	7.0
比較例2	0.4	0.3	0.5	0.3	120	180<
比較例3	0.4	0.3	0.5	0.3	140	180<

[0071] 繊維布帛上で成分(X)および成分(A)～(C)を重合して改質した実施例1では、表6、7に示すように、得られた改質繊維布帛の初期の各種アミノ酸が、1.58%であり、アミノ酸である成分(X)が導入されていることが確認された。また、20回洗濯後も各種アミノ酸の減少は小さく、成分(X)は脱離し難い状態で定着していることが確認

された。これは成分(X)が繊維の表面のみならず内部にも導入されたためである。この改質繊維布帛は、柔軟性やドレープ性等の風合いも良好であり、臭気判定も無臭であった。

さらに、この改質繊維布帛は、初期および20回洗濯後の双方において、高い肌の柔軟性評価および高い吸湿性を示した。また、実施例1で得られた改質繊維布帛は、初期および20回洗濯後の双方において、大きな特性変化はなく、耐久性に優れるものであった。

実施例2は、実施例1と同様、得られた改質繊維布帛は、成分(X)が脱離し難い状態で定着しており、風合いが良好であり、初期および20回洗濯後の双方において、高い肌の柔軟性評価および高い吸湿性を示し、耐久性に優れるものであった。

[0072] これに対して、水溶性卵殻膜パウダーで、成分(C)の架橋成分なしで、親水化処理を行った比較例1では、得られた繊維布帛は、肌の柔軟性評価および高い吸湿性がいずれも実施例1に比較して劣るものであった。

また、繊維布帛上で成分(X)のみを重合しようとした比較例2、3では、得られた繊維布帛の各種アミノ酸が0.2%であり、成分(X)が導入されていることが確認された。しかしながら、20回洗濯後には各種アミノ酸が著しく減少し、洗濯によってほとんどの成分(X)は脱離した。これは成分(X)が繊維の表面にのみ導入されたためであり、重合がされていないものと思われる。また、成分(X)が繊維の表面にのみ導入されたため、初期の吸湿性も実施例1に比較して著しく劣るものであった。また、この繊維布帛は、初期には吸湿性を得られたが、20回洗濯後には、成分(X)の脱離に伴って、吸湿性・吸水性も大きく低下した。このように、比較例2、3で得られた繊維布帛は、耐久性が不十分であった。なお、比較例2においては、重合がされないため、臭気判定についても劣悪であった。

[0073] 実施例3

生地質量が100g/m²のナイロンタフタに対して、常法にて精練、プレセット、染色を順次行った。この繊維布帛を基材として用い、改質処理を行った。

表8に示す組成の繊維処理液を調製し、パディング法にて繊維布帛に付与した。絞り率は50質量%とした。その後、105℃、98%RHのスチームで5分間処理する湿

熱処理を施し、重合を行った。重合反応終了後、洗浄、乾燥、仕上げセットを行った。得られた改質繊維布帛について評価を行った。

[0074] [表8]

配合成分		配合量 (質量部)
成分 (X)	水溶性卵殻膜パウダー水溶液 (固形分 30%) 出光テクノファイン特製 EMパウダーTF	10
成分 (A)	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}(\text{CH}_3) - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10} - \text{OOC} - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH}_2$	10
成分 (B)	メタクリル酸	0.5
成分 (C)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	1.0
界面活性剤	ET135 (第一工業製薬株式会社製、ノニオンアニオン系)	0.15
重合開始剤	過硫酸アンモニウム	1.0
溶媒	水	77.35

[0075] 比較例4

実施例3と同じナイロンタフタを用い、常法にて精練、プレセット、染色、乾燥、仕上げセットを順次行い、ナイロン100%のタフタ織物を得た。この繊維布帛を基材として用い、改質処理を行った。

表9に示す組成の繊維処理液を調製し、パディング法にて繊維布帛に付与した。絞り率は50質量%とした。その後、105℃、98%RHのスチームで5分間処理する湿熱処理を施し、重合を行った。重合反応終了後、洗浄、乾燥、仕上げセットを行った。

。得られた改質繊維布帛について評価を行った。

[0076] [表9]

配合成分		配合量 (質量部)
成分 (X)	シルクフィブロインパウダー分散液 (固形分 30%) 出光テクノファイン(特)製	10
成分 (A)	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9 - \text{OOC} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} = \text{CH}_2$	10
成分 (B)	メタクリル酸	0.5
成分 (C)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	1.0
界面活性剤	ET135 (第一工業製薬株式会社製、ノニオンアニオン系)	0.15
重合開始剤	過硫酸アンモニウム	1.0
溶媒	水	77.35

[0077] 比較例5

表10に示す組成の繊維処理液を調製した以外は実施例3と同様にして、改質繊維布帛を得た。得られた改質繊維布帛について評価を行った。

[0078] [表10]

配合成分		配合量 (質量部)
成分 (X)	セリシンパウダー分散液 (固形分 30%) 今井織物特製セリシンを使用	10
成分 (A)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}-\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	10
成分 (B)	メタクリル酸	0.5
成分 (C)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	1.0
界面活性剤	ET135 (第一工業製薬株式会社製、ノニオンアニオン系)	0.15
重合開始剤	過硫酸アンモニウム	1.0
溶媒	水	77.35

[0079] 比較例6

表11に示す組成の繊維処理液を調製した以外は実施例3と同様にして、改質繊維布帛を得た。得られた改質繊維布帛について評価を行った。

[0080] [表11]

配合成分		配合量 (質量部)
成分 (X)	アテロコラーゲン水溶液 (固形分 30%) 川研ファインケミカル(株)製コラーゲンを使用	10
成分 (A)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}-\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	10
成分 (B)	メタクリル酸	0.5
成分 (C)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	1.0
界面活性剤	ET135 (第一工業製薬株式会社製、ノニオンアニオン系)	0.15
重合開始剤	過硫酸アンモニウム	1.0
溶媒	水	77.35

[0081] 実施例3および比較例4、5、6で得られた繊維布帛のアミノ酸固着量、肌の柔軟性評価、吸湿性・吸水性試験結果、臭気性について、各耐久性の評価をそれぞれ表12、13に示す。

[0082] [表12]

	アミノ酸の固着 (%)		肌の柔軟性評価		臭気判定	
	初期	20回洗濯後	初期	20回洗濯後	初期	20回洗濯後
実施例3	1.56	1.44	◎	○	0	0
比較例4	0.96	0.30	△	△△	0	0
比較例5	0.86	0.28	△	△△	0	0
比較例6	0.88	0.27	△	△△	0	0

[0083] [表13]

	20℃、5%RH (%)		30℃、90%RH (%)		吸水性 (秒)	
	初期	20 回洗濯後	初期	20 回洗濯後	初期	20 回洗濯後
実施例3	4. 7	4. 5	6. 7	6. 3	3 8	4 5
比較例4	4. 3	4. 1	5. 0	4. 4	6 2	9 2
比較例5	4. 2	4. 1	4. 9	4. 4	6 5	1 0 8
比較例6	4. 2	4. 1	4. 9	4. 3	7 0	1 1 0

[0084] 繊維布帛上で成分(X)および成分(A)ー(C)を重合して改質した実施例3では、実施例1と同様、得られた改質繊維布帛は、成分(X)が脱離し難い状態で定着しており、風合いが良好であり、初期および20回洗濯後の双方において、高い肌の柔軟性評価および高い吸湿性を示し、耐久性に優れるものであった。

これに対して、シルクフィブロンを親水化处理した比較例4では、得られた繊維布帛は、吸湿性はほとんど変わらないものの肌の柔軟性評価が、実施例3に比較して劣るものであった。

また、セリシンを親水化处理した比較例5、アテラコラーゲンを親水化处理した比較例6も比較例1と同様、得られた繊維布帛には成分(X)が重合されており、吸湿性はほとんど変わらないものの肌の柔軟性評価が不十分であった。

産業上の利用可能性

[0085] 特定の重合反応を採用した本発明によれば、柔軟性やドレープ性等の風合いを確保しつつ、高い吸水性・吸湿性を有し、汗等の吸収性に優れ、耐久性(耐洗濯性等)もあり、皮膚に柔軟性を与え、肌の治癒能力・再生能力支援効果が共に高い、低刺激の改質繊維布帛およびその製造方法を提供することができる。

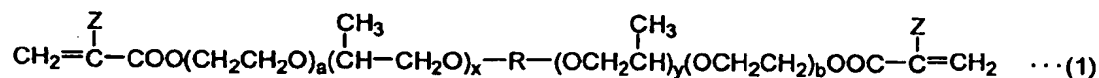
したがって、特に肌に直接的に且つ継続的に接触する用途、例えば、肌着、衣服、衣服等の裏地、手袋、靴、靴下、スポーツ衣料、シートカバー、タオル、バスタオル、朝シャンタオル、寝具(シーツ、カバー、布団側等)、医療資材(包帯、三角巾、ガーゼ等)等の用途に好適に利用することができる。

なお、本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示すものであって、明細書本文には、なんら拘束されない。また、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

請求の範囲

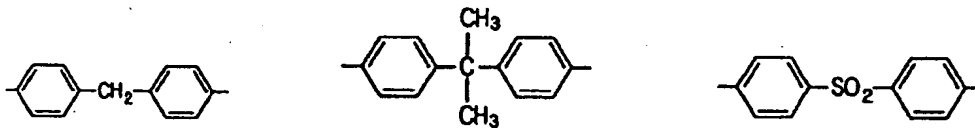
- [1] 繊維布帛上で、水溶性の卵殻膜パウダーである成分(X)と、下記一般式(1)で示される2官能性単量体である成分(A)、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基のうちいずれかの基を含む単量体である成分(B)、および、少なくとも1個のアジリジン基を含む単量体である成分、または、ポリカルボジイミド基、ポリエチレンイミン基、オキサゾリン基を含む水溶性ポリマーである成分(C)を重合させてなることを特徴とする改質繊維布帛。

[化10]



(但し、式(1)中、Rは

[化11]

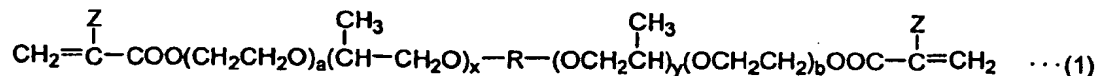


$-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ (ここで、 n は1～6の整数を示す。)のうちいずれかを表す。Zは水素原子またはメチル基を表す。aおよびbは $a+b$ が0～50の範囲にある整数を表し、xおよびyは $x+y$ が0～30の範囲にある整数を表す。また、 $a+b+x+y$ は10以上である。)

- [2] 前記成分(X)および成分(A)～(C)が繊維の表面および内部に導入されていることを特徴とする請求項1に記載の改質繊維布帛。
- [3] 前記繊維布帛に、前記成分(X)および成分(A)～(C)がグラフト重合されたものであることを特徴とする請求項1に記載の改質繊維布帛。
- [4] 水溶性の卵殻膜パウダーである成分(X)と、下記一般式(1)で示される2官能性単量体である成分(A)と、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基のうちいずれかの基を含む単量体である成分(B)と、少なくとも1個のアジリジン基を含む単量体である成分、または、ポリカルボジイミド基、ポリエチレンイミン基、オキサゾリン基を含む水溶性ポリマーである成分(C)とを含むことを特徴とする繊維処理液

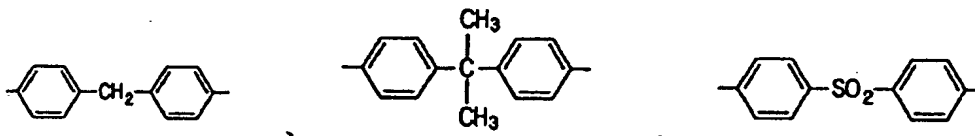
。

[化12]



(但し、式(1)中、Rは

[化13]

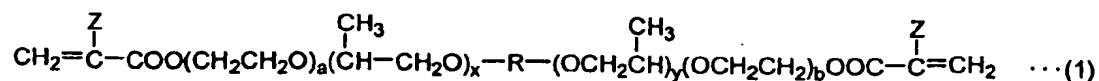


$-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ (ここで、 n は1～6の整数を示す。)のうちいずれかを表す。Zは水素原子またはメチル基を表す。aおよびbはa+bが0～50の範囲にある整数を表し、xおよびyはx+yが0～30の範囲にある整数を表す。また、a+b+x+yは10以上である。)

- [5] 前記繊維処理液の溶媒として、水および／または炭素数1～3の脂肪族低級アルコールを含有することを特徴とする請求項4に記載の繊維処理液。
- [6] 請求項4に記載の繊維処理液を繊維布帛に接触させる接液工程と、
繊維布帛上で成分(X)および成分(A)～(C)を重合させる重合工程とを有すること
を特徴とする改質繊維布帛の製造方法。
- [7] 前記重合工程において、繊維布帛に成分(X)および成分(A)～(C)をグラフト重合させることを特徴とする請求項6に記載の改質繊維布帛の製造方法。
- [8] 下記一般式(1)で示される2官能性単量体である成分(A)、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基のうちいずれかの基を含む単量体である成分(B)、および、少なくとも1個のアジリジン基を含む単量体である成分、または、ポリカルボジイミド基、ポリエチレンイミン基、オキサゾリン基を含む水溶性ポリマーである成分(C)を重合させてなる繊維処理液を繊維布帛に接触させる第1の接液工程と、
繊維布帛上で成分(A)～(C)を重合させる第1の重合工程と、
成分(A)～(C)を重合させた繊維布帛に、水溶性の卵殻膜パウダーである成分(X)の溶液を接触させる第2の接液工程と、

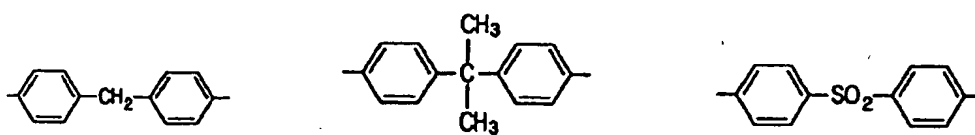
繊維布帛上で成分(X)を重合させる第2の重合工程とを有することを特徴とする改質繊維布帛の製造方法。

[化14]



(但し、式(1)中、Rは

[化15]



$-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ (ここで、 n は1～6の整数を示す。)のうちいずれかを表す。Zは水素原子またはメチル基を表す。aおよびbは $a+b$ が0～50の範囲にある整数を表し、xおよびyは $x+y$ が0～30の範囲にある整数を表す。また、 $a+b+x+y$ は10以上である。)

[9] 前記繊維処理液および成分(X)の溶液が、溶媒として、水および／または炭素数1～3の脂肪族低級アルコールを含むことを特徴とする請求項8に記載の改質繊維布帛の製造方法。

[10] 前記第1の重合工程において、繊維布帛に成分(A)～(C)をグラフト重合させると共に、前記第2の重合工程において、繊維布帛に成分(X)をグラフト重合させることを特徴とする請求項8に記載の改質繊維布帛の製造方法。

